

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-5931

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月12日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>		識別記号	F I	
C 0 9 D 11/00			C 0 9 D 11/00	
C 0 9 B 45/14			C 0 9 B 45/14	A
				C
67/22			67/22	B
C 0 9 D 11/16			C 0 9 D 11/16	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)				
(21) 出願番号	特願平9-159610			
(22) 出願日	平成9年(1997) 6月17日			
(71) 出願人	000005315 保土谷化学工業株式会社 神奈川県川崎市幸区堀川町66番地 2			
(72) 発明者	山崎 三正 茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化学工業株式会社筑波研究所内			
(72) 発明者	三木 鉄蔵 茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化学工業株式会社筑波研究所内			
(72) 発明者	高野 慶子 茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化学工業株式会社筑波研究所内			

(54) 【発明の名称】 記録液

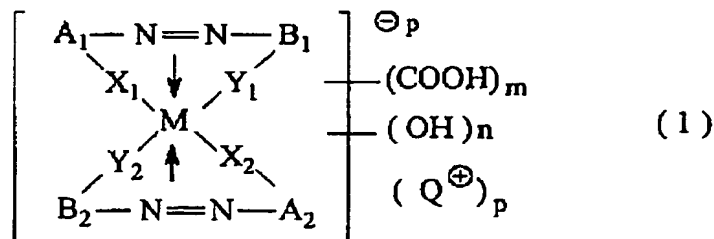
(57) 【要約】

【課題】 粘度の低い記録液の提供。

【解決手段】 スルホン酸基を持たずカルボン酸基、及び水酸基を含む記録液用金属錯体化合物に異なる構造の金属錯体化合物を混合すること、または複数の異なる配位成分を有する金属錯体化合物を使用することによって、課題を達成することができた。

## 【特許請求の範囲】

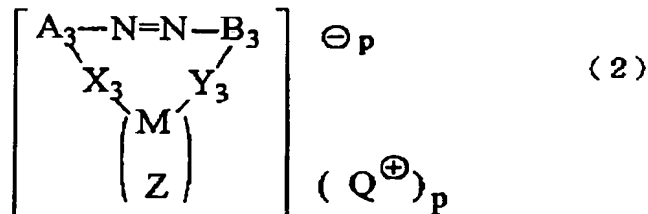
【請求項1】以下の一般式(1)



〔式中A1、A2は置換及び未置換のフェニル、ナフチル残基を表し、B1、B2は置換及び未置換のフェニル、ナフチル、ピラゾリル、アセト酢酸アニール残基を表し、いずれの置換基においてもスルホン基を除く。A1とA2及びB1とB2は同じであっても異なっても良い。A1、A2、B1、B2の置換基は、ハロゲン原子、ニトロ基、C1～C8のアルキル基、C1～C5のアルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基(置換アルキルアミノ基)、ナフチルアミノ基、フェニルアミノ基、アセチル基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、ベンゾイル基、スルホメチル基、スルホアミド基、

カルボキシエステル基、カルバモイル基、フェニル(置換フェニルも含む)アゾ基、ナフチル(置換ナフチルも含む)アゾ基、アリール基を含む。X1、X2、Y1、Y2は-O-、-COO-、-NR-(Rは水素又はC1～C3の低級アルキル基)、-S-を表し、mは0～6、nは0～6、MはCr、Co、Fe、Ni、Al、Ti、Si、Qは対イオン、pは0～2の整数を表す。〕で示される金属錯体化合物の一種以上及び以下の一般式(2)

## 【化2】



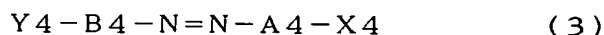
〔式中A3は置換及び未置換のフェニル、ナフチル残基を表し、A1とA2と同じであっても異なっても良い。B3はフェニル(置換フェニルも含む)アゾ基、またはナフチル(置換ナフチルも含む)アゾ基で置換されたフェニル、ナフチル、ピラゾリル、アセト酢酸アニール残基を表す。あるいは置換及び未置換のフェニル、ナフチル、ピラゾリル、アセト酢酸アニール残基を表し、B1とB2と同じであっても異なっても良い。A3、B3の置換基は、水酸基、カルボン酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、C1～C8のアルキル基、C1～C5のアルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基(置換アルキルアミノ基)アミノフェニル基、アセチル基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、ベンゾイル基、スルホメチル基、スルホアミド基、カルボキシエステル基、フェニル(置換フェニルも含む)アゾ基、ナフチル(置換ナフチルも含む)アゾ基を含む。MはCr、Co、Fe、Ni、Al、Ti、X3、Y3は-O-、-COO-、-S-であり、X3、Y3はそれぞれX1とX2及びY1とY2と同じであっても異なっても良い。pは0～2の整数、ZはMと配位可能な化合物を表す。〕の金属錯体化合物の一種以上を含むことを特徴とする記録液。

【請求項2】請求項1のZが、化合物中の水酸基、カルボン酸基又はチオール基で金属に配位する化合物である

ことを特徴とする請求項1に記載の記録液。

【請求項3】請求項1のZが、以下の一般式(3)

## 【化3】



〔式中A4は置換及び未置換のフェニル、ナフチル残基を表し、B4は置換及び未置換のフェニル、ナフチル、ピラゾリル、アセト酢酸アニール残基を表す。A4、B4、X4、Y4はそれぞれ請求項1のA1、A2、A3、またB1、B2、B3、またX1、X2、X3、そしてY1、Y2、Y3と同じであっても異なっても良い。A4、B4の置換基は、カルボン酸基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、C1～C8のアルキル基、C1～C5のアルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基(置換アルキルアミノ基)、アセチル基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、ベンゾイル基、スルホメチル基、スルホアミド基、カルボキシエステル基を含む。X4、Y4は-O-、-COO-、-S-を表す。〕で示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の記録液。

【請求項4】請求項1～3に記載の一般式(1)及び(2)で示される金属錯体を合わせて0.1～20重量%含むことを特徴とする請求項1～3に記載の記録液。

【発明の詳細な説明】

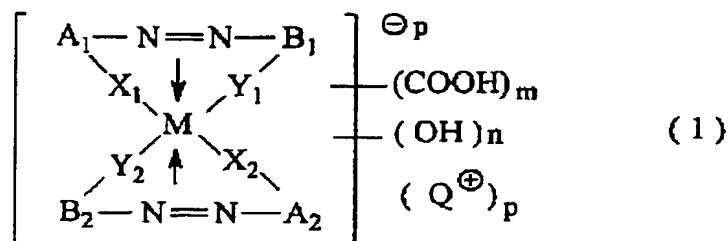
## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクを吐出口（オリフィス）から小液滴として吐出、飛翔させ、この小液滴を被記録材表面へ付着させて記録を行うインクジェット記録用の記録液や、文具類のサインペンやボールペンなどのインクとして、特に耐水性、耐光性、インク物性に優れた記録液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、インクジェット記録用インク及び筆記用具用インクとしては、安全性及び臭気などの面から水性インクが主流となっている。水溶性染料を用い、溶解状態でのインクとする方法は数多く提案されているが、これらの記録液による印字物は耐水性に欠け、更には耐光性に劣るものであった。

【0003】特願平9-18577号は、特徴としてカルボキシ基を1つ以上有し、更にヒドロキシ基を有しても良い、アゾ系染料の金属錯体化合物を着色剤として用いて記録液を調整することを提案した。この化合物は耐水性、耐光性が極めて良い。しかしその反面、ジスアゾ、トリスアゾ構造などの分子量の大きな化合物を用いて記録液を調整すると、そのいくつかにおいて、粘度が高いという課題が生じた。



〔式中A1、A2は置換及び未置換のフェニル、ナフチル残基を表し、B1、B2は置換及び未置換のフェニル、ナフチル、ピラゾリル、アセト酢酸アニール残基を表す。A1とA2及びB1とB2は同じであっても異なっても良い。A1、A2、B1、B2の置換基は、ハロゲン原子、ニトロ基、C1～C8のアルキル基、C1～C5のアルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基（置換アルキルアミノ基）、ナフチルアミノ基、フェニルアミノ基、アセチル基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、ベンゾイル基、スルホメチル基、スルホアミド

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】記録液に使用される着色剤である染料には、調整した記録液の粘度が高くないことが要求され、またその安定性が優れていることが要望されている。記録液の粘度を低下させる方法としては一般に、記録液組成中の水の添加比率を高めることや、粘度のより低い水溶性溶剤を用いる手法が用いられる。しかし、水溶性の溶剤の種類を変更することや添加比率を低減することは、着色剤の溶解性のための要件と相反するために、実際に用いられる有効な解決法と成り得ないことが多い。

## 【0005】

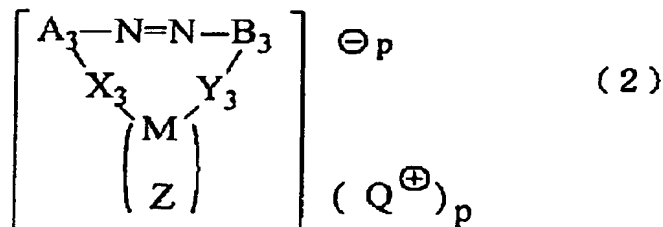
【課題を解決するための手段】発明者らは分子量の大きなアゾ系染料の金属錯体化合物を着色剤として用いた場合に生ずる記録液粘度の高まりを軽減する方法を種々検討した。その結果、着色剤として異なる構造の金属錯体化合物を混合して、または配位子を混合して調整した金属錯体化合物を使用して記録液を調整することによって、単一の金属錯体化合物の使用において生ずる課題の解決が達成されることを見いだした。

【0006】即ち、本発明は一般式（1）

【化4】

基、カルボキシエステル基、カルバモイル基、フェニル（置換フェニルも含む）アゾ基、ナフチル（置換ナフチルも含む）アゾ基、アリール基を含む。X1、X2、Y1、Y2は-O-、-COO-、-NR-（Rは水素又はC1～C3の低級アルキル基）、-S-を表し、mは0～6、nは0～6、MはCr、Co、Fe、Ni、Al、Ti、Si、Qは対イオン、pは0～2の整数を表す。〕で示される金属錯体化合物の一種以上、及び以下の一般式（2）

【化5】



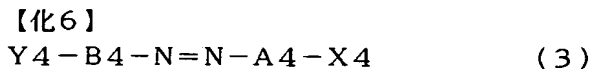
〔式中A3は置換及び未置換のフェニル、ナフチル残基を表し、A1とA2と同じであっても異なっても良い。B3はフェニル（置換フェニルも含む）アゾ基、またはナフチル（置換ナフチルも含む）アゾ基で置換されたフ

エニル、ナフチル、ピラゾリル、アセト酢酸アニール残基を表す。あるいは置換及び未置換のフェニル、ナフチル、ピラゾリル、アセト酢酸アニール残基を表し、B1とB2と同じであっても異なっても良い。A3、B3の

置換基は、水酸基、カルボン酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、C1～C8のアルキル基、C1～C5のアルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基（置換アルキルアミノ基）アミノフェニル基、アセチル基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、ベンゾイル基、スルホメチル基、スルホアミド基、カルボキシエステル基、フェニル（置換フェニルも含む）アゾ基、ナフチル（置換ナフチルも含む）アゾ基を含む。MはCr、Co、Fe、Ni、Al、Ti、X3、Y3は-O-、-COO-、-S-であり、X3、Y3はそれぞれX1とX2及びY1とY2と同じであっても異なっても良い。pは0～2の整数、ZはMと配位可能な化合物を表す。]の金属錯体化合物の種類以上を含むことを特徴とする記録液である。

【0007】また、本発明は一般式（2）のZが、好ましくは化合物中の水酸基、カルボン酸基又はチオール基で金属に配位する化合物であることを特徴とする記録液である。

【0008】さらに、一般式（2）のZが、好ましくは以下の一般式（3）



〔式中A4は置換及び未置換のフェニル、ナフチル残基を表し、B4は置換及び未置換のフェニル、ナフチル、ピラゾリル、アセト酢酸アニール残基を表す。A4、B4、X4、Y4はそれぞれ一般式（1）のA1、A2、A3、またB1、B2、B3、またX1、X2、X3、そしてY1、Y2、Y3と同じであっても異なっても良い。A4、B4の置換基は、カルボン酸基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、C1～C8のアルキル基、C1～C5のアルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基（置換アルキルアミノ基）、アセチル基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、ベンゾイル基、スルホメチル基、スルホアミド基、カルボキシエステル基を含む。X4、Y4は-O-、-COO-、-S-を表す。〕で示される化合物であることを特徴とする記録液である。

【0009】以下本発明を詳細に説明する。一般式

（1）で示される金属錯体化合物の純品を合成すると、いくつかの化合物においては粗製の化合物に較べて、水溶性の溶剤に対する溶解性が減少することが知見された。また、複数の金属錯体化合物を同時に溶解すると、各成分の溶解性が相互に増加することも知見された。

【0010】そして、複数のアゾ染料またはサリチル酸化合物を混合して金属化反応を行うと反応生成物の水溶性の溶剤に対する溶解性が上昇し、記録液を調整すると記録液の粘度が著しく低下する事を見い出して、本発明を完成させた。

【0011】本発明者らの金属錯体化合物を混合して使用する方法は、記録液の粘度を低下する方法として簡便かつ実用的である。金属錯体化合物を混合することだけ

でも本発明の効果は得られるが、アゾ染料やサリチル酸化合物のような配位子を混合した金属錯体化合物を形成する方が、効果はより大きい。作用機構については不明であるが、純品金属錯体粉末の持つ強い結晶性に対する何らかの緩和作用ではないかと推測される。

【0012】以下本発明による記録液について詳細に説明するが、その記録液の構成成分としては本発明に係わる一般式（1）と一般式（2）で示される色素の他、水と混合して使用される水溶性有機溶剤の例としては、C1～C4アルカノール、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、イソブタノール、ベンジルアルコール、アミド；例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルホルムアミド；ケトン又はケトンアルコール、例えばアセトン、ジアセトンアルコール、；エーテル例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン；ポリアルキレングリコール、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール；C2～C6のアルキレンを有するアルキレングリコールおよびチオグリコール及びそのアルキルエーテル、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、

【0013】他のポリオール、例えばグリセロール、1, 2, 6-ヘキサントリオール；多価アルコールの低級アルキルエーテル、例えば2-（2-メトキシエポキシ）エタノール、2-エトキシエタノール、2-（2-エトキシエトキシ）エタノール、2-〔2-（2-メトキシエトキシ）エトキシ〕エタノール、2-〔2-（2-エトキシエトキシ）エトキシ〕エタノール；アルカノールアミン類、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、

【0014】含窒素複素環式ケトン類、例えば2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ビニルピロリドン、N-オクチル-2-ピロリドン、N-（2-ヒドロキシエチル）-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N-ドデシル-2-ピロリドン、N-イソプロピル-2-ピロリドン、N-n-ブチル-2-ピロリドン、N-tert-ブチル-2-ピロリドン、N-（3-ヒドロキシプロピル）-2-ピロリドン、N-（3-ヒドロキシプロピル）-2-ピロリドン、N-（2-メトキシエチル）-2-ピロリドン、N-（3-メトキシプロピル）-2-ピロリドン、N-ベンジル-2-ピロリドン、ポリビニルピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤はそれぞれ単独で、又は2種以上混合して用いられる。

【0015】前記記録液の主成分である色素、水、水溶性有機溶剤の他に必要に応じて浸透性付与剤、粘度調整

剤、pH調整剤、防腐防霉剤、酸化防止剤、表面張力調整剤、蒸発促進剤、滲み防止剤等の各種添加剤を必要に応じて使用しても良い。

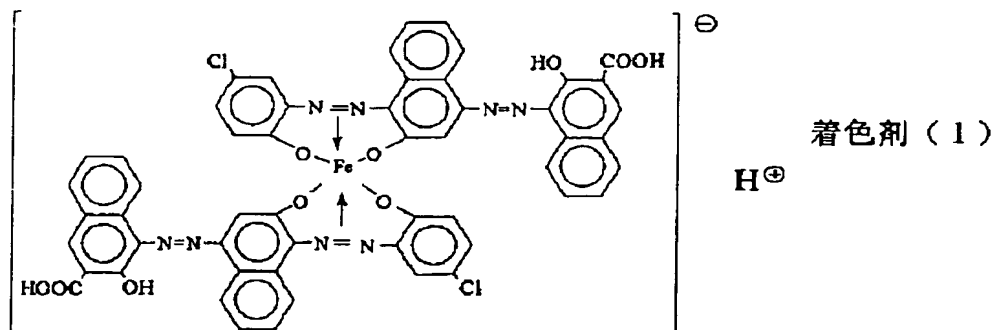
【0016】

【実施例】以下本発明を実施例と比較例によって具体的

に説明する。例中、部は重量部を表す。着色剤(1)、(2)の化学式を遊離酸の形で示す。

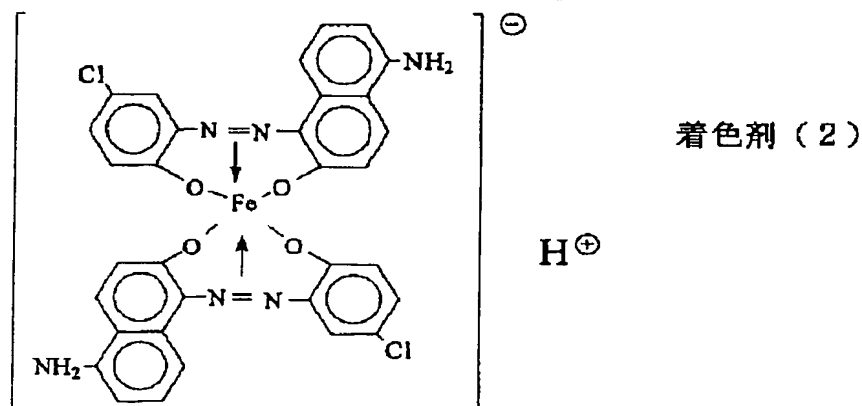
【0017】

【化7】



【0018】

【化8】



【0019】

【実施例1】

着色剤(1)

5 部

着色剤(2)

1 部

2ピロリドン

20 部

エタノール

4 部

イオン交換水

70 部

デヒドロ酢酸ナトリウム

0.01部

上記組成物に水酸化リチウム水を加え、pH10.5に調整し、攪拌溶解した後、孔径0.33μmのガラスフィルターで濾過して記録液を作成した。この記録液を用いてピエゾ振動子によって記録液を吐出させるオンデマンド型記録ヘッドを有する記録装置により、市販の普通紙(PPC用紙)上にインクジェット記録した。耐水性、耐光性、濃度いずれも良好な黒色画像を得た。

着色剤(3)

6 部

2ピロリドン

20 部

エタノール

4 部

イオン交換水

70 部

デヒドロ酢酸ナトリウム

0.01部

上記組成物に水酸化リチウム水を加え、pH10.5に調整し、攪拌溶解した後、孔径0.33μmのガラスフ

【0020】【実施例2】イオン交換水80部、着色剤(1)の合成原料であるアゾ染料5部、着色剤(2)の合成原料であるアゾ染料1部、塩化第二鉄1部を混合し、水酸化リチウムでpH6に調整しながら80℃で5時間反応して金属化反応を完結した。これを濾過、乾燥して、混合物である着色剤(3)を作成した。

ィルターで濾過して記録液を作成した。この記録液の粘度は実施例1の記録液の粘度より低く、加熱素子によ

て記録液を吐出させるサーマルヘッド型の記録装置により、市販の普通紙（PPC用紙）上にインクジェット記録した。耐水性、耐光性、濃度いずれも良好な黒色画像を得た。また、長時間記録してもノズルの目詰まりがなかった。

【0021】〔実施例3〕イオン交換水80部、着色剤

着色剤（4）  
2ピロリドン  
エタノール  
イオン交換水  
デヒドロ酢酸ナトリウム

上記組成物に水酸化リチウム水を加え、pH10.5に調整し、攪拌溶解した後、孔径0.33 $\mu$ mのテフロンフィルターで濾過して記録液を作成した。この記録液の粘度は低く、ピエゾ振動子によって記録液を吐出させる

〔比較例1〕

着色剤（1）  
2ピロリドン  
トリエチレングリコールモノブチルエーテル  
イオン交換水  
デヒドロ酢酸ナトリウム

上記組成物に水酸化リチウム水を加え、pH10.5に調整し、攪拌溶解した後、孔径0.33 $\mu$ mのテフロンフィルターで濾過して記録液を作成した。この記録液を用いてピエゾ振動子によって記録液を吐出させるオンデマンド型記録ヘッドを有する記録装置により、市販の普

（1）の合成原料であるアゾ染料5部、3,5-ジ-tert-ブチル-サリチル酸2部、塩化第二鉄1部を混合し、水酸化リチウムでpH6に調整しながら80℃で5時間反応してアゾ染料の金属化反応を完結した。これを濾過、乾燥して、混合物である着色剤（4）を作成した。

6 部  
20 部  
4 部  
70 部  
0.01部

サーマルヘッド型の記録装置により、市販の普通紙（PPC用紙）上にインクジェット記録した。耐水性、耐光性、濃度いずれも良好な黒色画像を得た。

【0022】

6 部  
12 部  
12 部  
70 部  
0.01部

通紙（PPC用紙）上にインクジェット記録した。実施例で作成した記録液について粘度測定（20℃）を実施した。試験結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

	粘度
本件発明の実施例1の記録液	7
実施例2の記録液	3
実施例3の記録液	6
比較例の記録液	11

【0024】

【発明の効果】複数の金属錯体化合物を混合すること、または複数の異なる配位成分を有する金属錯体化合物を

使用することによって記録液の粘度を低め、インクジェット記録装置により良好な画像を得られる優れた記録液の提供を可能にした。